



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06123067 A**(43) Date of publication of application: **06.05.94**

(51) Int. Cl.

D06M 11/79
C08J 5/04
C23C 14/00
C23C 16/54
D01F 9/12
D06M 10/00

(21) Application number: **04296575**(22) Date of filing: **09.10.92**(71) Applicant: **NISSHIN FLOUR MILLING CO LTD**
UMEYA KAORU(72) Inventor: **YAMADA YUKIYOSHI**
FUYUKI TADASHI
KURODA EISUKE
AKIYAMA SATOSHI
TONOIKE NAOTO
UMEYA KAORU
OGAWA KAZUNOBU
MIYAZAKI KAZUYA
NAGASAKA HITOSHI

(54) **YARN OR WOVEN HAVING ULTRAFINE
 PARTICLE UNIFORMLY DISPERSED AND
 STRUCK TO SURFACE, ITS PRODUCTION AND
 FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL
 USING THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a reinforced material for FRP having improved anchor to matrix by bringing fibers of an organic material, an inorganic material, a metal material or an element of simple substance or their woven fabric into contact with a gas flow containing ultrafine particles of an inorganic material, a metal material or an element of simple substance and uniformly attaching the ultrafine particles to the surface of the fibers in a single layer.

CONSTITUTION: Fibers of an organic material, an inorganic material, a metal material or an element of simple substance such as carbon fibers or their woven fabric are introduced to a gas flow containing ultrafine particles of an inorganic material, a metal material or an element of simple substance formed by a vapor method having 0.05-1 μ m average particle diameter, such as glass particles formed by CVD method or PVD method, e.g. RF plasma method to uniformly attach the glass particles to 80-90 % the surface in a single layer. The treated carbon fibers or their woven fabric used as a reinforcing material and impregnated with a thermosetting resin and/or a thermoplastic resin as a matrix to form a fiber-reinforced composite material.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-123067

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|----------------|----------------------|
| D 0 6 M 11/79 | | | | |
| C 0 8 J 5/04 | | 7310-4F | | |
| C 2 3 C 14/00 | | 8520-4K | | |
| | | 7199-3B | D 0 6 M 11/ 12 | |
| | | 7199-3B | 10/ 00 | Z |
| | | | 審査請求 未請求 | 請求項の数5(全 7 頁) 最終頁に続く |

(21)出願番号 特願平4-296575

(22)出願日 平成4年(1992)10月9日

(71)出願人 000226998

日清製粉株式会社

東京都中央区日本橋小網町19番12号

(71)出願人 000233974

梅屋 薫

宮城県仙台市太白区八木山本町1丁目30番地の13

(72)発明者 山田 幸良

埼玉県比企郡川島町八幡3-6-18

(72)発明者 冬木 正

埼玉県入間郡大井町緑ヶ丘2-23-16

(74)代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超微粒子を表面に均一に分散付着した繊維または織布およびその製造方法およびそれを用いた繊維強化複合材

(57)【要約】

【構成】 無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が表面の8～90%に単層で均一に分散付着した有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布とその製造方法とに関する。

【効果】 この繊維または織布は繊維強化複合体用の繊維または織布として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が表面の8～90%に単層で均一に分散付着した有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布。

【請求項2】 気相法によって生成された無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が含まれる流れの中に有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布を導入し、その繊維または織布を適宜な速度で動かすことにより上記の超微粒子と上記の繊維または織布とを超微粒子が活性な状態において接触させること

からなる、平均粒子径が $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が表面の8～90%に単層で均一に分散付着した有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布の製造方法。

【請求項3】 無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が含まれる流れが、CVD法またはPVD法によって作られるものである請求項3に記載の製造方法。

【請求項4】 PVD法がRFプラズマ法である請求項4に記載の製造方法。

【請求項5】 平均粒径が $0.05\sim 1\mu\text{m}$ の無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が表面の8～90%に単層で均一に分散付着した有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布と、熱硬化性樹脂および／または熱可塑性樹脂とから成る、繊維強化複合材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が表面に付着した、有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布と、かかる繊維または織布の製造方法。更にかかる繊維等を用いて繊維強化複合材を製造する方法に関する。

【0002】本発明の繊維または織布は、その構成材料である有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維の表面に超微粒子を付着しており、従ってこれに合成樹脂、接着剤などを適用した場合に繊維と合成樹脂または接着剤との間の結合性が被覆超微粒子によるマイクロアンカー効果によりきわめて大きいことから、繊維強化複合体用の繊維または織布として、また強化樹脂用の補強材として、さらにまた同効果による良好な接着性を有する繊維、または織布材料として有用なものである。

【0003】

【従来の技術】ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリイミド繊維などの有機の繊維材料、ガラス繊維、シリコンカーバイド繊維、石綿、ロックウールなどの無機の繊維材料、炭素繊維のような単体元素の繊維、などの繊維材料は、繊維強化複合体製造の材料であって、これに液状の熱硬化性樹脂を配合するか塗布するか、またはこれを液状の熱硬化性樹脂と混練し、適当な成型手段、例

えば圧縮成型トランスファー成型、射出成型、押出し成型または他の板状体材料との積層成型などの手段によって繊維強化複合体を製造する際の補強材として用いられる。ところでこの場合、補強材の材料の表面は平滑であることが多く、熱硬化性樹脂との接着性が充分でないことから、成型品の強度が必ずしも満足しうるものでなかった。そこで本発明者らは繊維材料に超微粒子を被覆させる事により繊維強化複合体の強度向上が出来ることを見出し特許出願を行った（平成3-273633）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記したように繊維強化複合体に用いられる繊維または織布は繊維材料自体に超微粒子を被覆する事によりマトリクスとの高い結合性が生ずる事がわかっているがその被覆の効率的な割合や分散状況を求めより実用的な技術の開発が求められている。

【0005】

【課題を解決するための手段】この本発明の無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が表面に均一に分散付着した有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布は、気相法によって生成された無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が含まれる流れの中に有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布を導入し、上記の超微粒子と上記の繊維または織布とを超微粒子が活性な状態において接触させることによって得られるものである。

【0006】すなわち、本発明の無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が表面に均一に分散付着した有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布は、CVD法またはPVD法例えばRFプラズマ法(Radio Frequency Plasma)、レーザー法などによって気相において生成された無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が含まれる流れの中にこの有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布を適当な速度で連続的にまたは半連続的に供給し、上記の超微粒子と上記の繊維または織布とを超微粒子が活性な状態において両者を接触させ、しかもその接触時間を適当に選ぶ事により有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布表面に適当な分散状態で強固に超微粒子が結合し固着した繊維または織布材料として得ることができる。

【0007】すなわち、本発明は繊維の表面の8～90%を超微粒子($0.005\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$)の単層で強固に分散付着させることにより、マイクロアンカー効果に有効な表面に超微粒子による突起を有する付着を行うものである。これにより化学的に繊維強化複合体マトリクスと繊維との結合性を高めるだけでなく、表面に突起を有する付着であることによる物理的な、マトリクスとのアンカー性の向上はより効果的になり、より数段の成形体の物性の向上を実現するものである。

3

【0008】本発明の超微粒子が表面に分散付着した繊維または織布には、有機材料由来のもの、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニルサルファイドなどからの繊維または織布、無機材料由来のもの、例えばガラス繊維、石綿、ロックウール、シリコンカーバイド繊維など、金属材料由来のもの、例えばFe、Ni、Co、Al、Ti、Au、Ag、Wなどの微細線条またはフィラメントおよび単体元素由来のもの、例えば炭素繊維またはこれからの織布などが挙げられる。

【0009】これらの超微粒子が表面に均一に分散付着した有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維は単繊維または単繊維束の状態のものであっても、また織布状に織られた状態のものであっても良い。

【0010】上記した有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布の表面に均一に分散付着する超微粒子の構成成分は、得られる超微粒子が表面に分散付着した繊維または織布に対して希望される性質および機能に応じて、繊維または織布とは同一であるかまたは異なった種々の無機材料、金属材料または単体元素であって、これらの具体例としては、種々の無機物質、例えば酸化物である Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 CaO など、窒化物である Si_3N_4 、 AlN 、 BN など、炭化物である WC 、 SiC など、ほう素化合物であるBP、BNなど、単体金属、例えばSi、Al、Ni、Co、Cu、Fe、Ti、Wなど、および金属間化合物および合金の種々のもの、並びにこれらの材料を複合したもの、単体元素、例えばC、Bなどが挙げられる。

【0011】この有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布に均一に分散付着した超微粒子はその平均粒径が $1\mu m$ 以下のもの、通常は $0.1\mu m$ 以下のものである。特にこの目的で使用される超微粒子は $0.005\mu m \sim 1.0\mu m$ が有効である。

【0012】この無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子は公知の技術手段で生成させることができ、例えばアーク放電によるプラズマジェットの発生によるもの、アーク溶解によるもの、高周波プラズマの発生によるもの、ガス中蒸発法によるものなどの物理的手段で生成させるか、または無機または金属材料蒸気の還元または酸化を伴う化学的手段で生成させることができる。

【0013】本発明によれば上記のようにして生成された無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が含まれる気体流の中に、有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の繊維または織布を任意の手段によって導入し、超微粒子と、繊維または織布とを超微粒子が活性な状態において接触させるのである。この場合、超微粒子は物理的または化学的手段で生成せしめられたばかりのものでそれ自体はいわば発生期の状態、すなわち、遊離ラジカルを有して活性化されている状態にあること

4

から、繊維または織布との接触によって繊維または織布とは共有結合的に結合し、両者は強固に化学結合することになる。

【0014】接触される繊維はこの超微粒子が含まれる気体流の中に単数本または複数本でほぼこの気体流と直交する方向に移動させる。この繊維は結束されていても、または結束されていない状態のものでもよい。移動速度を変える事により付着量と付着する面積を変える事が出来る。固着する超微粒子はほぼ繊維の全表面一様に分散分布する。繊維を結束したまま動かしても実用上は内部の繊維まで十分に付着される。繊維と付着する粒子の材料の濡れ性によりほぼ球形のまま結合して付着する場合や半球状に溶着する様に付着する場合もあるが、そのいずれ、またはこれらの中間の結合様式の場合であっても本発明の目的である繊維強化複合材料を得る事が出来る。超微粒子の生成速度を一定にする場合は繊維または織布の移動速度を制御して付着量を制御することが出来る。

【0015】このようにして有機材料、無機材料、金属材料または単体元素の超微粒子が表面に付着した無機材料、または単体元素の繊維または織布に対する付着超微粒子の量比は、所望の繊維または織布に希望される性質および機能に応じて変えうるものである。しかして繊維強化複合マトリックスを製造するための超微粒子が表面に付着した繊維としては付着率8~90%とするのが良く、好ましくは25~60%とするのが良い。付着率が90%以上になると実質的に表面が均一に付着されるのと同じとなり、アンカー効果が落ちる。また1~7%程度ではそれなりの強化効果はあるがその機能を十分に発揮するとはいえない。ここでいう付着率とは繊維の単位表面上に付着する超微粒子の投影面積の比として表わされるものである。そして付着率は付着した超微粒子の平均径と付着繊維の径から求められる。

【0016】本発明によって、例えばガラス超微粒子、炭素超微粒子、 Al_2O_3 超微粒子、Al超微粒子、SiC超微粒子、Ti超微粒子、などによってその表面が8~90%被覆された有機材料の繊維、例えばMXD（メタキシリレンジアミンとアジピン酸とのポリアミド）HT-1（1,3-ジアミノベンゼンとイソフタル酸とのポリアミド）、Quiana[®]、アラミドなどの繊維、無機材料の繊維、例えばガラス繊維、シリコンカーバイド繊維、ロックウールなど、および単体元素の繊維、例えばPAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維が得られる。

【0017】これらの超微粒子で表面が被覆された繊維または織布は、これに液状の熱硬化性樹脂を配合するか塗布するかまたはこれを液状の熱硬化性樹脂を配合して混練し、得られたマトリックスを適宜な成型手段で成型する場合には、繊維材料と熱硬化性樹脂との間の接着性が超微粒子の分散付着によって顕著に改善され、得られる繊維強化複合体の強度は超微粒子を付着していないも

のを強化材料としたものに比較して1.2～1.5倍に達するがその付着率が8～90%で十分にその目的を達する。

【0018】ここで用いられる液状の熱硬化性樹脂には、繊維強化複合体または繊維強化樹脂(FRP)を製造するためにこの技術分野において通常用いられる総べての熱硬化性樹脂が含まれ、例えば、不飽和ポリエステル、フェノールホルムアルデヒド初期縮合物、エポキシ樹脂組成物、ポリウレタン樹脂組成物などの種々のものが使用可能である。この様に超微粒子の付着率8～90%の繊維材料を用いてマトリックスを作る際は付着していない材料を用いるのと同じ製造方法でよい。

【0019】更にまたこれらの超微粒子が表面に均一に分散付着した繊維または織物は、熱可塑性樹脂と一緒にして繊維強化複合材にすることもできる。この場合、スティابل状にした繊維を熱可塑性樹脂中に混合し、混練し、流延、注型などの手段で成型するか、繊維または織布上に可塑性された樹脂を流延し、ロールがけなどの手段で成型するか、繊維または織布と粒状または粉末状の樹脂との圧縮成型などの種々の成型手段によって繊維強化複合材の成型品とすることができる。そしてこの場合に用いられる熱可塑性樹脂としてはポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロクロロエチレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、SBR、天然ゴム、などが挙げられる。

【0020】つぎに本発明を実施例によって説明することにする。

【0021】

【実施例】

〔実施例1〕 炭素繊維にガラス超微粒子を分散付着させた繊維の製造

ガラス粒子をアルゴンガスを高周波加熱して得られる高温プラズマ中に供給し、ガラス超微粒子を含む気体流を生成させた。この気体流下部に炭素繊維を導入し、炭素繊維の巻き取り速度を変える事によりガラス超微粒子が付着したそれぞれ付着率の異なる繊維を製造した。

【0022】使用した装置は図1に示される構成を有するものである。

【0023】すなわち、本装置は図1のAで示されるプラズマトーチ、Dで示されるチャンバー、Eで示される超微粒子原料供給装置、Bで示される原料繊維の供給および回収装置、およびGで示される超微粒子回収部よりなる。

【0024】プラズマトーチAは内径44mm、長さ150mmの石英管(1)を主体とし、外側に高周波発振用のコイル(2)が取り付けられ、その外側には冷却用の外

套管(3)が設けられている。プラズマトーチの上部には噴出方向が接線方向、軸方向および半径方向のガス噴出口(4)、(5)、(6)が設けられ、この噴出口にガスの供給源(7)、(8)、(9)からアルゴン50リットル/分が供給される。この噴出ガスは印加された高周波電源によってプラズマ化され、プラズマトーチ内でプラズマ焰を形成する。

【0025】プラズマトーチの下部には超微粒子原料供給口(10)が設けられEから供給されるガラス粉末が10リットル/分のキャリアガス(11)のアルゴンに担持されて0.5g/分の割合でプラズマ焰中に導入される。

【0026】チャンバーDは内径440mm、長さ1800mmの管(16)とその外側の冷却用の外套管(17)とから成る。

【0027】Bの部分に設けられた原料繊維供給部において、炭素繊維はボビン(12)からそれぞれ付着率に応じ2m/分、1m/分、0.5m/分、0.25m/分の割合で送り出されボビン(13)で巻き取られる。

【0028】ここで使用した炭素繊維は結束剤をあらかじめ除去してあるものを使用している。

【0029】このようにして炭素繊維はBの場所において超微粒子が活性な状態でガラス超微粒子と接触し、炭素繊維表面に超微粒子のガラスが分散付着する。

【0030】得られた炭素繊維($\phi 7\mu\text{m}$)にはガラス超微粒子($0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 主として $0.05\mu\text{m}$)が分散して付着していた。又その付着率はそれぞれ8%、25%、60%、90%であった。この繊維をエタノール中で超音波により強力に分散させたものを観察してみると、上記によって付着したガラス超微粒子は炭素繊維とは分離せず、強固に超微粒子が付着していることが判明した。

【0031】この超微粒子が付着した炭素繊維の走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。この場合の付着率は25%であった。

【0032】〔実施例2〕実施例1で処理した繊維によって、複合強化炭素繊維を製造した。この付着率を変えた4種の炭素繊維と未処理の炭素繊維をそれぞれエポキシ樹脂(田辺化学工業(株)製、エポコートン)、キャクター115+硬化剤CA80を混合して繊維含有率(体積%)55.3%の繊維強化複合材料として成形した。これを試料直径3.0mm、支点間30mm、速度5mm/分で3点曲げ試験を行った。測定機は島津製作所卓上万能試験機AGS1KNAを使った。使用した炭素繊維は東邦レーヨン製ベسفайтHTA-12Kである。試験結果を以下に示す。

【0033】

【表1】

| 試験回数 | 曲 げ 弾 性 率 (kg/mm ²) | | | | |
|------|---------------------------------|---------------------|------------|------------|------------|
| | 本被覆繊維使用の成形体：表面付着率 0 % | 本発明超微粒子分散被覆繊維使用の成形体 | | | |
| | | 表面付着率 8 % | 表面付着率 25 % | 表面付着率 60 % | 表面付着率 90 % |
| 1 | 6977 | 7670 | 8283 | 7643 | 7698 |
| 2 | 7227 | 7847 | 7712 | 7972 | 7135 |
| 3 | 7142 | 7221 | 8275 | 7869 | 7289 |
| 4 | 7245 | 7615 | 7422 | 7719 | 7148 |
| 5 | 7258 | 7130 | 8094 | 7768 | 7521 |
| 6 | 7202 | 7333 | 7258 | 7747 | 7339 |
| 7 | 7208 | 7488 | 7507 | 7935 | 7442 |
| 8 | 7047 | 7554 | 7615 | 7656 | 7663 |
| 9 | 7264 | 7719 | 7558 | 7920 | 7448 |
| 平均 | 7174 | 7508 | 7753 | 7803 | 7443 |

【0034】この結果をグラフにして示すと図3のとおりである。

【0035】この図3から超微粒子が表面に8～90%付着した炭素繊維を用いた繊維強化複合材料が優れた曲げ弾性率を有することが分かる。

【0036】本発明の方法によれば、粒径や粒子の形状の調整が容易であるため、従来の被覆法とは異なり超微粒子を繊維または織布に対して単層で均等に分散付着させることができ、さらに、大量生産性にも優れている。また、本発明によれば、超微粒子を繊維または織布に対して単層で均等に分散付着させることができるため、従

来のように超微粒子を単層に被覆するものに比べてマイクロアンカー効果の発現が良好であり、これを例えば複合材の強化繊維として使用した場合には機械物性が向上する。

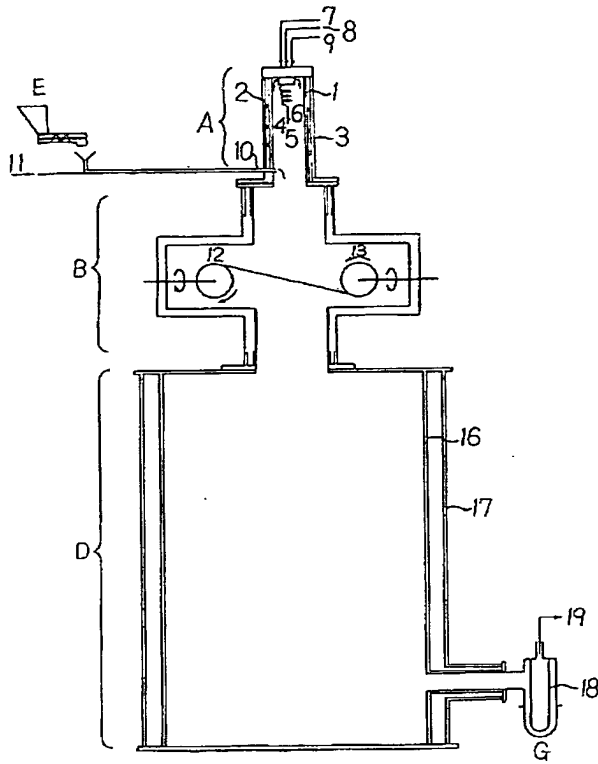
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の超微粒子が表面に付着した繊維を製造するための装置の一具体例を示す図である。

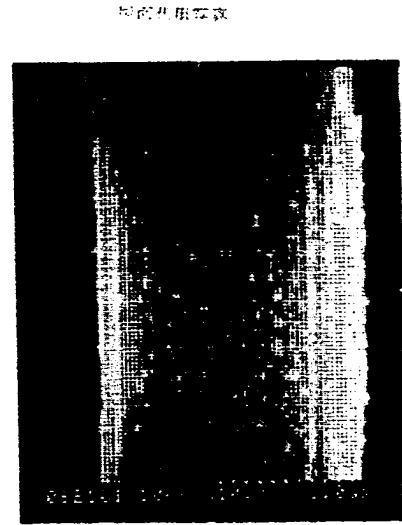
【図2】ガラス超微粒子が表面に25%付着した炭素繊維の走査型電子顕微鏡写真である。

30 【図3】実施例2の結果を表わすグラフである。

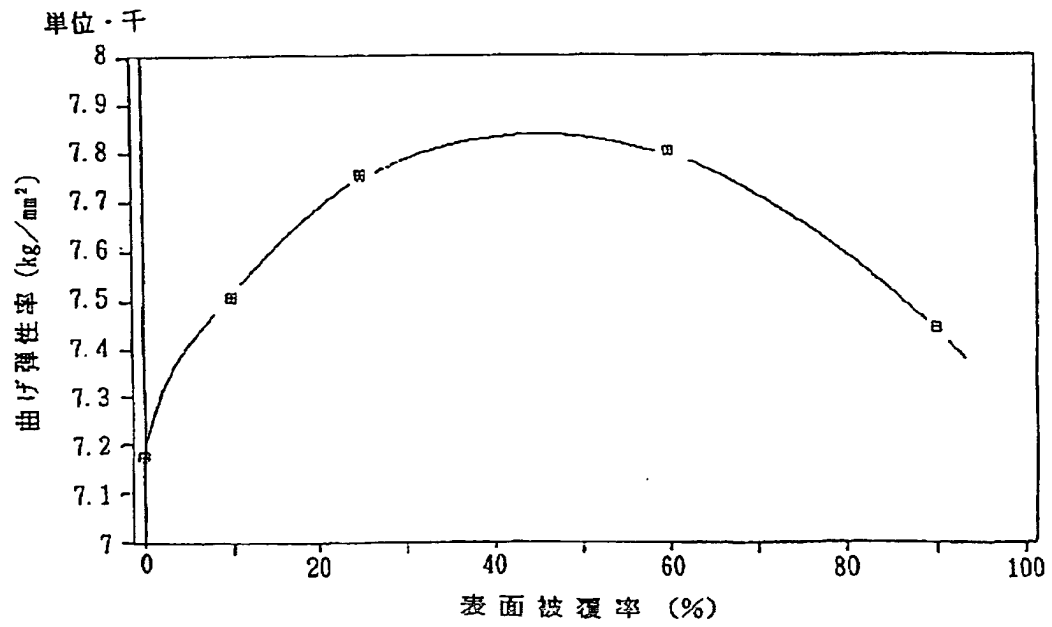
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|----------|-----------------------|--------|
| C 2 3 C 16/54 | | 7325-4 K | | |
| D 0 1 F 9/12 | | 7199-3 B | | |
| D 0 6 M 10/00 | | | | |
| (72) 発明者 黒田 英輔 | | | (72) 発明者 小川 和延 | |
| 埼玉県川越市西小仙波町 2-16-4 | | | 東京都千代田区外神田 3-15-1 リョー | |
| (72) 発明者 秋山 聡 | | | ビ株式会社東京本社内 | |
| 埼玉県川越市稲荷町 17-22 沢田コーポ | | | (72) 発明者 宮崎 一弥 | |
| 202 | | | 東京都千代田区外神田 3-15-1 リョー | |
| (72) 発明者 外ノ池 直人 | | | ビ株式会社東京本社内 | |
| 埼玉県入間郡大井町緑ヶ丘 2-23-16 | | | (72) 発明者 永坂 均 | |
| (72) 発明者 梅屋 薫 | | | 東京都千代田区外神田 3-15-1 リョー | |
| 宮城県仙台市太白区八木山本町 1-30-13 | | | ビ株式会社東京本社内 | |